

PAT-NO: JP411273469A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11273469 A

TITLE: SUPERCONDUCTIVE PRECURSOR COMPOSITE  
WIRE AND MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTIVE COMPOSITE WIRE

PUBN-DATE: October 8, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKAGI, AKIRA

COUNTRY

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10075600

APPL-DATE: March 24, 1998

INT-CL (IPC): H01B012/10, H01B013/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide superconductive composite wire having a low AC loss at a low cost by providing a metal layer such as an Au layer around a filament made of a precursor material for a superconductor, and arranging Ag or its alloy on its outside.

SOLUTION: This superconductive precursor composite wire is provided with a layer of at least one kind of metal selected from Au, Pt, Pd, and Rh around a filament, and Ag or an Ag alloy is arranged on its outside. The metal such as Au forms a high-resistance alloy between it and Ag by a

heat treatment. When the composite wire is heat-treated for generating a superconductive material, a high-resistance layer of an Ag-Au alloy is formed around the filament, and an AC loss can be reduced by this high-resistance layer. These metals are used in the pure metal state easily available when a composite billet is assembled, thus the raw material cost can be reduced, and the manufacturing process is simplified.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273469

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 B 12/10  
13/00

識別記号

Z A A  
5 6 5

F I

H 0 1 B 12/10  
13/00

Z A A  
5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-75600

(22)出願日 平成10年(1998)3月24日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 ▲高▼木 亮

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

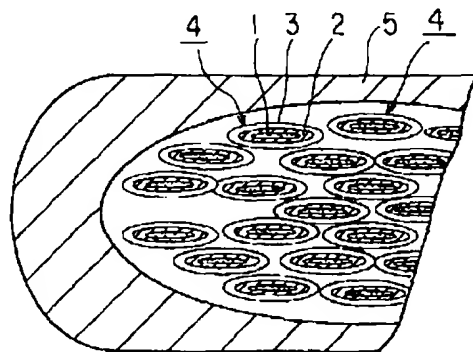
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外3名)

(54)【発明の名称】 超電導前駆複合線材および超電導複合線材の製造方法

(57)【要約】

【課題】 交流損失の低減した酸化物超電導複合線材を安価に作製することを可能とする超電導前駆複合線材、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAu層、Pt層、Pd層、Ir層およびRh層からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属層を設け、その外側にAgまたはAg合金を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材。この超電導前駆複合線材を熱処理することにより、前記前駆物質を超電導体にするとともに、前記Au、Pt、Pd、IrおよびRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を拡散させて、高抵抗の合金層を形成することを特徴とする超電導複合線材の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAu層、Pt層、Pd層、Ir層およびRh層からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属層を設け、その外側にAgまたはAg合金を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材。

【請求項2】 超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAgまたはAg合金の層を設け、その外側にAu層、Pt層、Pd層、Ir層およびRh層からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属層を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材。

【請求項3】 超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAgまたはAg合金の層を設けたものを複数本集合させると共に、この集合したフィラメント群の中に、Au製金属体、Pt製金属体、Pd製金属体、Ir製金属体およびRh製金属体からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属体を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材。

【請求項4】 超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAgまたはAg合金の層を設けたものを複数本集合させると共に、この集合したフィラメント群の中に、Au、Pt、Pd、IrおよびRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む合金からなる金属体を少なくとも1種配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の超電導前駆複合線材を熱処理することにより、前記前駆物質を超電導体にするとともに、前記Au、Pt、Pd、IrおよびRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を拡散させて、高抵抗の合金層を形成することを特徴とする超電導複合線材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、交流損失の低減した酸化物超電導複合線材を得ることを可能とする超電導前駆複合線材、および酸化物超電導複合線材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物超電導線、例えばBi系超電導線やY系超電導線は、超電導物質生成時に必要な酸素透過性や、加工性、および超電導物質の配向性を確保するために、AgまたはAg合金からなるシースの中に超電導物質の原料粉を封入し、減面加工し、更に圧延加工を施すパウダーインチューブ法により作製されるのが一般的である。

【0003】このような方法で作製された超電導線を交流で使用する場合、マトリクス部の電気抵抗が小さいと、フィラメント同士が電磁的に結合して閉回路を形成し、その変動磁場を遮蔽するように流れる電流によりジュール損失（交流損失の一種）が発生する。このジ

ール損失を低減する方法として、シース材料であるAgまたはAg合金に、Au、Pd、Ptなどの元素を添加し、電気抵抗を増大させて、交流損失を低減する方法がある。

【0004】Au、Pd、Pt等の貴金属を使う理由は、主として2つある。その一つは、これらの貴金属は、Bi系やY系の超電導物質とは反応し難く、超電導特性に悪影響を及ぼさないためである。もう一つは、これらの貴金属を添加した結果、形成されたAg-Au合金やAg-Pd合金は、加工性に優れており、通常のパウダーインチューブ法を適用することができるためである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、Ag-Au合金などは需要が少ないため高価であり、これをマトリクス全体に用いたのでは、得られた線材全体が高価となる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような状況に鑑みなされ、交流損失の低減した酸化物超電導複合線材を安価に作製することを可能とする超電導前駆複合線材を提供することを目的とする。

【0007】本発明の他の目的は、交流損失の低減した酸化物超電導複合線材を安価に作製することを可能とする酸化物超電導複合線材の製造方法を提供することにある。上記課題を解決するため、本発明は、超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAu層、Pt層、Pd層、Ir層およびRh層からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属層を設け、その外側にAgまたはAg合金を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材を提供する。

【0008】また、本発明は、超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAgまたはAg合金の層を設け、その外側にAu層、Pt層、Pd層、Ir層およびRh層からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属層を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材を提供する。

【0009】上記金属層は、パイプで形成してもよいが、箔を巻いたり、蒸着、塗布、ディッピング等により形成してもよい。更に、本発明は、超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲にAgまたはAg合金の層を設けたものを複数本集合させると共に、この集合したフィラメント群の中に、Au製金属体、Pt製金属体、Pd製金属体、Ir製金属体およびRh製金属体からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属体を配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材を提供する。

【0010】金属体を配置する位置は、中心部が望ましいが、複数箇所に分散して配置してもよい。更にまた、本発明は、上述の超電導前駆複合線材を熱処理すること

により、前記前駆物質を超電導体にするとともに、前記 Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を拡散させて、高抵抗の合金層を形成することを特徴とする超電導複合線材の製造方法を提供する。

【0011】本発明に係る超電導前駆複合線材には、以下の3つの態様がある。

(1) フィラメントの周囲に Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の層を設け、その外側に Ag または Ag 合金を配置した構造。

【0012】(2) フィラメントの周囲に Ag または Ag 合金の層を設け、その外側に Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の層を配置した構造。

【0013】(3) 周囲に Ag または Ag 合金の層を設けた複数のフィラメント群の中に、Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属体を配置した構造。

【0014】上記(1)および(2)の構造の場合、金属層の厚さは、等価フィラメント径に対して、好ましくは0.05ないし5%、より好ましくは0.05~3%であるのがよい。

【0015】金属層の厚さが上記の範囲であれば、熱処理後に得られる高抵抗層の厚さがフィラメント同士の電磁気的結合を遮断するのに十分な厚さとなると共に、コストアップを抑制することが出来る。

【0016】ここで、等価フィラメント径とは、フィラメントを完全な円形と仮定した場合の、その円の直径である。通常、フィラメントは加工により複雑な形状となるので、仕込みの段階からの加工度を考慮して、相似計算により等価フィラメント径を求める。

【0017】また、上記(3)の構造の場合、金属体の等価径は、超電導線のフィラメント部を除いた全マトリクス重量の1ないし20重量%になるように定めることが好ましく、1~10%がより好ましい。

【0018】金属体の等価径が上記の範囲であれば、熱処理後に得られる高抵抗層がフィラメント同士の電磁気的結合を遮断するのに十分なものになると共に、コストアップを抑制することが出来る。

【0019】ここで、等価径とは、金属体を完全な円形と仮定した場合の、その円の直径である。なお、金属層および金属体は、単一種類の金属からなるものであってもよいが、複数種類の金属を積層したものであってもよい。

【0020】本発明で使用される Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた金属は、いずれも熱処理により Ag との間で高抵抗の合金を形成する金属である。例えば、Au は、それ自体は低い抵抗を有するが、熱処理により高抵抗の Au-Ag 合金を形成する。

【0021】以上説明した本発明の超電導前駆複合線材は、超電導物質生成のための熱処理に供されるが、その際、Au 等又は Ag が拡散し、その結果、フィラメントの周囲に Ag-Au 合金等の高抵抗層が形成される。このように形成された高抵抗層により、交流損失を低減することが可能である。

【0022】また、本発明によれば、高抵抗層を形成するための Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた金属は、複合ビレット組立時に入手容易な純金属の状態を用いるので、マトリクス全体に貴金属を合金化させたものを用いる場合に比べて原料コストを低減出来、かつ製造工程が簡略化される。またマトリクス全体を Ag-Au 合金化する場合に比べ、Au 等の使用量を少なくすることができ、この点でも、安価な製造が可能となる。

【0023】なお、上記(2)の場合には、当該超電導前駆複合線を更に Ag または Ag 合金ビュレット入れて線材化した場合、Au 等の金属層の内側と外側の両面に Ag または Ag 合金の層が存在するので、Au-Ag 等の合金層は両界面に形成されることになる。そのため、高抵抗の合金層が多量に超電導フィラメントを囲んだ、交流損失の小さい超電導複合線材を製造することが出来る、Au 等を速やかに拡散できるという効果が得られる。

【0024】また、上記(3)の場合は、金属体として、線状、棒状のものを利用出来るので、製造し易いという利点がある。次に、本願の他の発明は、超電導体となり得る前駆物質からなるフィラメントの周囲に Ag または Ag 合金の層を設けたものを複数本集合させると共に、この集合したフィラメント群の中に、Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む合金からなる金属体を少なくとも1種配置したことを特徴とする超電導前駆複合線材である。

【0025】合金としては、Au、Pt、Pd、Ir および Rh を互いに合金化したものの他、それらと Ag との合金も利用出来る。この超電導前駆複合線材も、熱処理することにより、前記前駆物質を超電導体にするとともに、前記 Au、Pt、Pd、Ir および Rh からなる群から選ばれた少なくとも1種を拡散させて、高抵抗の合金層を形成することで、交流損失の少ない超電導複合線材を製造出来る。

【0026】この発明においても、マトリクス全体を Ag-Au 等の合金で形成する場合に比べて、Au 等の使用量を低減して、コストダウンを図ることが出来る。但し、Au、Pt 等を合金化する手間がかかる。しかし、線状、棒状の金属体を利用出来る点では製造し易い。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態として、種々の実施例を示す。

実施例1

Bi<sub>2</sub>223 (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) からなる酸化物超電導原料粉末を、径15mm、長さ500mmの棒状に圧粉したものを、0.1mm肉厚のAuシースで包んで、超電導コア部とした。これを、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに挿入し、径2mmになるまで縮径し、複合多芯線用素線とした。この複合多芯線用素線の複数本を、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに嵌合し、更に縮径加工、圧延を行い、厚さ0.2mm、幅3mmのテープ状に加工し、図1に示す断面構造を得た。

【0028】図1において、酸化物超電導原料粉末1がAuシース2で包まれており、更に純銀パイプ3に收容されて、複合多芯線用素線4が形成され、この複合多芯線用素線4が複数本、純銀パイプ5内に收容されて超電導前駆複合線材が構成されている。

【0029】その後、図1に示す断面構造の超電導前駆複合線材に、825℃で超電導生成熱処理を施すことにより、臨界電流密度20kA/cm<sup>2</sup>の超電導線を作製した。その際、Auシース2のAu原子は純銀パイプ3のAg中に拡散し、その界面に厚さ1μmのAg-Au合金層を形成していた。

【0030】このようにして得た超電導線材の交流損失を、磁化法により外部印可磁界10mTで測定したところ、4.3J/m<sup>3</sup>であった。また、純銀パイプの代わりにAg-10%Au合金パイプを用いて、後述する比較例2で製造した場合に比べて、原料費を約50%低減することができた。

#### 【0031】実施例2

Bi<sub>2</sub>223 (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) からなる酸化物超電導原料粉末を、径15mm、長さ500mmの棒状に圧粉したものを超電導コア部とした。これを、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに挿入し、径2mmになるまで縮径し、複合多芯線用素線とした。この複合多芯線用素線の外側に0.1mmの肉厚のAuシースを巻き付けたもの複数本を、内径16mm、外径20mm、長さ550mmのAgMgパイプに嵌合し、縮径加工、圧延を行い、厚さ0.2mm、幅3mmのテープ状に加工し、図2に示す断面構造を得た。

【0032】図2において、酸化物超電導原料粉末11が純銀パイプ13で包まれており、更にAuシース12に收容されて、複合多芯線用素線14が形成され、この複合多芯線用素線14が複数本、純銀パイプ15内に收容されて超電導前駆複合線材が構成されている。

【0033】その後、図2に示す断面構造の超電導前駆複合線材に、825℃で超電導生成熱処理を行うことにより、臨界電流密度20kA/cm<sup>2</sup>の超電導線を作製した。その際、Auシース12のAu原子は、純銀パイプ13のAg中および純銀パイプ15のAgに拡散し、それぞれ厚さ1μmのAg-Au合金層を形成してい

た。

【0034】このようにして得た超電導線材の交流損失を、磁化法により外部印可磁界10mTで測定したところ、4.3J/m<sup>3</sup>であった。

#### 実施例3

Bi<sub>2</sub>223 (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) からなる酸化物超電導原料粉末を、径15mm、長さ500mmの棒状に圧粉したものを超電導コア部とした。これを、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに挿入し、径2mmになるまで縮径し、複合多芯線用素線とした。この複合多芯線用素線の複数本を、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに嵌合した。その際、中心部に径1mmのPt線を配置し、縮径加工、圧延を行い、厚さ0.2mm、幅3mmのテープ状に加工し、図3に示す断面構造を得た。

【0035】図3において、酸化物超電導原料粉末21が純銀パイプ23で包まれて、複合多芯線用素線24が形成され、この複合多芯線用素線24が複数本、中心部にPt線26を配置した状態で、純銀パイプ25内に收容されて超電導前駆複合線材が構成されている。

【0036】その後、図3に示す断面構造の超電導前駆複合線材に、825℃で超電導生成熱処理を行い、臨界電流密度20kA/cm<sup>2</sup>の超電導線を作製した。その際、複合多芯線用素線24の周りのPt線22のPt原子は、純銀パイプ23のAg中に拡散し、厚さ0.5μmのAg-Pt合金層を形成していた。

【0037】このようにして得た超電導線材の交流損失を、磁化法により外部印可磁界10mTで測定したところ、5.1J/m<sup>3</sup>であった。

#### 比較例1

Bi<sub>2</sub>223酸化物超電導原料粉末をφ15mm×L500mmの棒状に圧粉したものを超電導コア部とした。これを、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに挿入し、φ2mmまで縮径し、複合多芯線用素線とした。これを、内径16mm、外径20mm、長さ550mmの純銀パイプに嵌合し縮径加工、圧延を行い厚さ0.2mm、幅3mmのテープ状に加工した。この後、825℃で超電導生成熱処理を行い、臨界電流密度20kA/cm<sup>2</sup>の超電導線を作製した。

【0038】この線材の交流損失を磁化法により外部印可磁界10mTで測定したところ、36J/m<sup>3</sup>であった。

#### 比較例2

比較例1において、純銀パイプの代わりにAg-10%Au合金パイプを用いた。

【0039】この線材の交流損失を磁化法により外部印可磁界10mTで測定したところ4.0J/m<sup>3</sup>であった。

#### 実施例4

Pt線の代わりにPt-Ag合金線を用いたことを除い

て、実施例3と同様の超電導線を作製した。このようにして得た超電導線材の交流損失を、磁化法により外部印可磁界10mTで測定したところ、比較例1、2よりも低い値が得られた。

#### 【0040】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の超電導前駆複合線材によれば、超電導物質生成のための熱処理において、Au等のAg以外の金属がAg中に拡散し、その結果、フィラメントの周囲にAg-Au合金等の高抵抗層が形成されるので、この高抵抗層により、交流損失を低減することが可能である。

【0041】また、本発明の超電導前駆複合線材および超電導複合線材の製造方法によれば、高抵抗層を形成するためのAu、Pt、Pd、IrおよびRhからなる群から選ばれた金属は、複合ビレット組立時に入手しやすい純金属の状態で嵌合されるので、貴金属を合金化させたものを用いる場合に比べ、原料コストを低減出来ると共に、製造工程が簡略化される。更に、マトリクス全体を合金にする場合に比べて、Au等の高価な貴金属の量を少なくすることができ、その結果、安価な製造が可能と

なる。

【0042】Au等の合金からなる金属体を用いたものにあっても、マトリクス全体を合金化する場合に比べ、安価に製造できるという利点がある。更に、金属体を用いたものにあっては、取扱易い線状のものなどを用いることが出来、製造し易いという利点がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に係る超電導前駆複合線材を示す断面図。

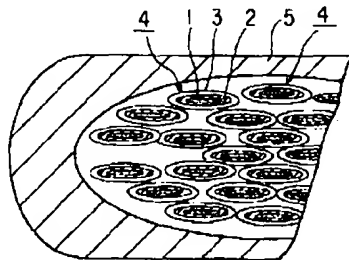
【図2】実施例2に係る超電導前駆複合線材を示す断面図。

【図3】実施例3に係る超電導前駆複合線材を示す断面図。

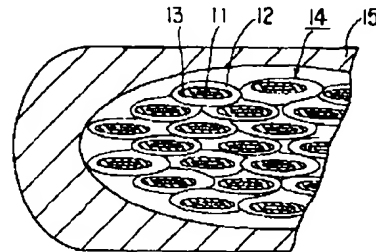
#### 【符号の説明】

- 1, 11, 21…酸化物超電導原料粉末
- 2, 12…Auシース
- 3, 5, 13, 15, 23, 25…純銀パイプ
- 4, 14, 24…複合多芯線用素線
- 26…Pt線

【図1】



【図2】



【図3】

